

콜로이드 합성법에 의한 HgTe 양자점의 제조와 특성 분석

송현우, 조경아, 김현석, 김상식
고려대학교 전기공학과

Colloidal synthesis of IR-luminescent HgTe quantum dots

Hyunwoo Song, Kyoungah Cho, Hyunsuk Kim, Sangsig Kim
Electrical Engineering, Korea University

abstract

HgTe quantum dots were synthesized in aqueous solution at room temperature by colloidal method. The synthesized materials were identified to be zincblende cubic structured HgTe quantum dots by X-ray diffraction and transmission electron microscopy image revealed that these quantum dots are agglomerate of a individual particle. The colloiddally prepared HgTe quantum dots have the sphere-like shape with a diameter of approximately 4 nm. The optical properties of the HgTe quantum dots were investigated with photoluminescence(PL). The PL appears in the near-infrared region, which represent a dramatic shift from bulk HgTe behavior. The analytic results revealed that HgTe quantum dots have the broad size distribution, as PL emission spectrum covers the spectral region from 900 to 1400 nm. In this study, the factors affecting PL of HgTe quantum dots and particle size distribution are described.

Key words : quantum dots, nanoparticles, mercury compounds, photolumneence

1. 서론

삼차원으로 나노크기를 갖는 양자점(Quantum Dots)의 합성 및 응용에 관한 연구는, 나노물질이 갖게되는 새로운 물리적, 화학적 특성들로 인해, 반도체 연구분야에서 새로운 주류로 등장하여 폭넓은 연구가 진행되고 있다. 이는 양자구속효과(quantum confinement effect)에 기인하며, 전자들의 에너지 준위가 존재할 수 있는 공간적 구속으로 소자 효율의 극대화를 가져올 수 있다는 점에서 큰 의미를 부여할 수 있다.

현재, 양자점을 합성하는 방법으로는 크게 기상에서의 자기조립법과 액상에서의 콜로이드법이 연구되고 있다. 후자의 경우, 경제적인 측면에서뿐만

아니라, 합성조건의 조절로써 고른 크기분포를 갖는 양자점을 형성할 수 있다는 실험적인 측면에서도 바람직한 방법으로 여겨져 다양한 연구 결과들이 보고되고 있다[1-6]. 한편, 콜로이드법으로 합성된 양자점을 이용한 반도체 소자에 대한 연구는 가시광선 영역에서 발광하는 물질들이 주를 이루고 있으며, 적외선 영역에서 발광하는 소자에 사용될 수 있는 물질들에 대해서는 이제 연구가 시작되고 있는 단계이다[3-5]. 따라서, 본 그룹에서는 광통신용 적외선 발광 소자(1.3, 1.54 μ m)의 재료로서 기대되는 HgTe양자점을 합성하였다. HgTe는 음의 밴드갭(벌크인 경우, -0.3 eV)을 가지는 화합물 반도체로서 직접천이형 밴드갭 구조를 갖고 있어 장파장 광전소자로의 응용에 매우 적합한 물질이다.

콜로이드 합성법으로 HgTe 양자점을 합성하여, 형성된 HgTe 양자점의 크기와 형태 및 그 특성을 분석하고 고효율의 발광소자로 이용될 수 있는 합성조건을 photoluminescence(PL)을 통한 광학적 분석으로 고찰하고자 한다.

2. 실험

실험에 사용한 시약들은, HgTe 양자점의 원료가 되는 물질로써 $Hg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich, 98%)와 Al_2Te_3 (Cerac, 99.5%)를 사용하였고, 합성된 양자점의 안정제로써 1-Thioglycerol (Aldrich, 95%)과 Ethylenediamine (Aldrich, 99.5%), 용매로는 초순수를 사용하였다.

초순수 125mL에 $Hg(ClO_4)_2$ 0.94g (2.35mmol)과 1-Thioglycerol 0.5mL (5.77mmol)를 첨가한 용액에 1M NaOH를 적가하여 용액의 pH (=11.63)를 조절하였다. 이 용액을 세개의 가지가 달린 플라스크에 넣고 질소 가스 분위기에서 30분동안 버블링을 한 후, Al_2Te_3 0.08g과 0.5M H_2SO_4 10mL를 반응시켜 발생한 H_2Te 가스를 질소 가스와 함께 용액에 통과시켰다. 이때, 플라스크내에서 반응이 잘 일어나도록 용액을 저어주었고, 진공을 뽑아주면서 실험을 행했다. 반응 후, 진갈색으로 변한 용액을 로터리 이베퍼레이터를 이용하여 약 30mL 정도로 농축시키고, 침전제로써 2-Propanol을 혼탁이 발생할 때까지 첨가한 후, 용액을 약 3시간 정도 저어주었다. 1-Thioglycerol과 Ethylenediamine이 캡핑된 HgTe 양자점을 원심분리를 통해 파우더로 얻었다.

1-Thioglycerol과 Ethylenediamine은 입자가 목표수준 이상으로 성장하는 것을 방지하는 역할과 동시에 입자 표면에서의 결함을 줄임으로써 입자를 안정화시키는 역할을 하는 안정제로 쓰였고, 1-Thioglycerol을 안정제로 하고 Hg^{2+} 와 Te^{2-} 의 반응전구체 농도비를 각각 1 : 0.08, 1 : 0.23, 1 : 0.69로 변화되면서 HgTe 양자점을 합성하였다.

합성된 물질의 조성 및 미세구조 분석을 위하여 X선회절분석기(RIGAKU, D/MAX-II A)와 투과전자현미경(JEOL, JEM 3000F)을 사용하였고, 광학적 분석을 위하여 Ar-ion 레이저 (여기파장: 514.5 nm)를 이용한 PL(photoluminescence)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

안정제로써 두가지 유기물질 1-Thioglycerol과 Ethylenediamine을 캡핑하여 합성한 HgTe 양자점을 원심분리를 통해 진갈색을 띠는 파우더 형태로 얻었다. 합성된 물질을 규명하기 위하여 X선 회절 분석기(XRD)를 이용하였고, 그 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)는 캡핑물질로 1-Thioglycerol을 사용하여 합성한 HgTe 양자점의 XRD 패턴이며, 그림 1(b)는 캡핑물질로 Ethylenediamine을 사용하여 합성한 HgTe 양자점의 XRD 패턴이다.

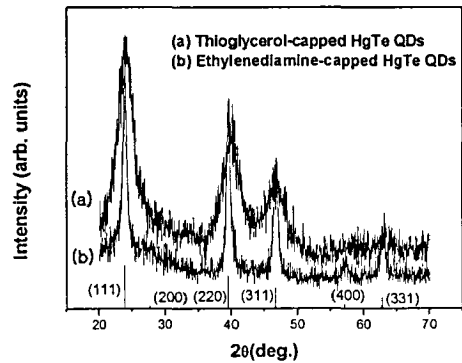


그림 1. 1-thioglycerol(a)과 ethylenediamine(b)이 캡핑된 HgTe 양자점의 X선 회절 패턴.

Fig. 1. The XRD patterns of HgTe quantum dots capped by 1-thioglycerol(a) and ethylenediamine(b).

그림 1(a)와 그림 1(b)를 살펴보면, 두 경우 모두 Cubic 구조를 갖는 HgTe 벌크의 X선 회절 패턴과 매우 잘 일치함을 볼 수 있다. 합성된 HgTe 양자점의 구조는 같으나, Scherrer식으로부터 평균 입자크기를 계산해본 결과에 따르면 안정제의 종류에 따라 합성된 양자점의 크기가 서로 다르다는 것을 확인할 수 있었다(1-Thioglycerol : 2.21nm, Ethylenediamine : 7.57nm). 이로부터, 양자 효과를 보이는 크기의 HgTe 양자점을 형성함에 있어 Ethylenediamine보다는 1-Thioglycerol을 안정제로 사용하는 것이 적합하다는 것을 알 수 있었다. 또

한, 안정제의 농도가 양자점 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해, XRD와 PL을 통해 분석해본 결과, 어떤 특정한 농도비($[Hg^{2+}] : [안정제] = 1 : 2.4$)가 존재함을 확인할 수 있었다.

1-Thioglycerol을 안정제로 하여, Hg^{2+} 와 Te^{2-} 의 반응전구체 농도비 변화에 따라 합성된 HgTe 양자점들의 광학적 특성을 분석하기 위하여, 상온(300 K)에서 PL 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 이때, 측정용 샘플은 양자점을 포함한 진갈색 용액을 사용하였다.

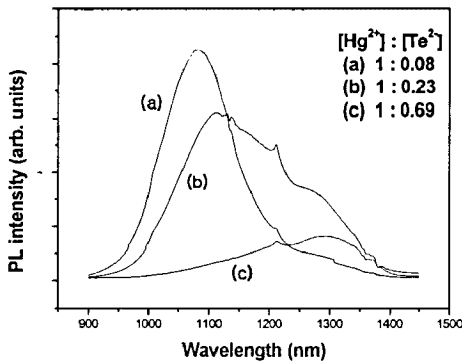


그림 2. 전구체의 농도비에 따라 합성된 HgTe 양자점의 상온(300 K) PL 스펙트럼.

- (a) $[Te^{2-}]/[Hg^{2+}] = 0.08$,
- (b) $[Te^{2-}]/[Hg^{2+}] = 0.23$,
- (c) $[Te^{2-}]/[Hg^{2+}] = 0.69$

Fig. 2. The room temperature PL spectrum of HgTe quantum dots at different concent. of precursors.

- (a) $[Te^{2-}]/[Hg^{2+}] = 0.08$,
- (b) $[Te^{2-}]/[Hg^{2+}] = 0.23$,
- (c) $[Te^{2-}]/[Hg^{2+}] = 0.69$

그림 2에서 보면, 세가지 조건에서 합성된 HgTe 양자점이 모두 900부터 1400nm까지 적외선 전영역에 걸쳐 발광함을 확인할 수 있다. 그림 2(a)의 경우, 1082nm에서 PL 피크의 최대치가 존재하고, 이때의 FWHM은 140nm였다. 그림 2(a), (b), (c)를 비교해보면, Te^{2-} 의 농도가 0.08일 때 PL의 세기가 가장 크고 반치폭이 가장 좁은 반면,

Te^{2-} 의 농도가 커질수록 PL 세기가 줄어들고 반치폭이 보다 넓게 분포하게 되면서 피크의 최대치는 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있다. 또한, 에너지 이동으로부터 입자의 평균크기를 계산해본 결과, 합성된 양자점의 크기는 각각 3.77(그림 2(a)), 3.84(그림 2(b)), 4.17nm(그림 2(c))였다. 이런 경향은 XRD 회절패턴으로 부터도 확인할 수 있었다. 합성된 양자점을 소자로 응용하기 위해서는, 그 크기분포 및 형태에 따른 고효율의 발광특성이 중요하다. 이런 측면에서, 반응전구체의 농도비는 양자점의 광학적 특성을 결정짓는 중요한 변수임을 알 수 있다[2].

그림 3은 1-Thioglycerol을 안정제로 하고, 반응전구체의 농도비를 $[Hg^{2+}] : [Te^{2-}] = 1 : 0.23$ 으로 하여 합성한 HgTe 양자점에 대한 TEM 사진이다. 그림에서 보여지는 바와 같이, 본 실험에서 합성된 양자점은 2~6nm 정도의 매우 작은 크기이기 때문에 TEM으로 측정하기에는 그 분해능의 어려움이 있다. 결과적으로, 합성된 개개의 양자점 입자들이 응집된 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

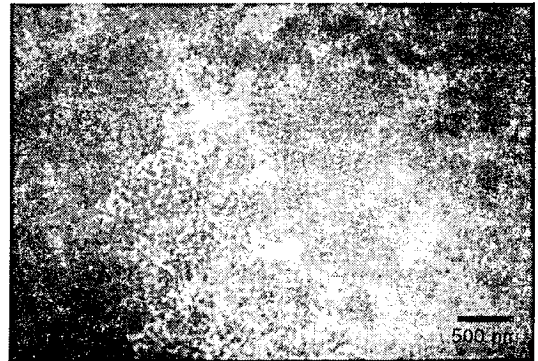


그림 3. HgTe 양자점의 TEM 사진.

Fig. 3. The TEM image of a HgTe quantum dots.

본 연구에서는 콜로이드법으로 HgTe 양자점을 합성하였다. 수용액상에서 양자점을 합성할 때 바람직한 안정제는 1-Thioglycerol이며, 특정한 임계농도(Hg^{2+} 농도의 2.4배)가 존재함을 알 수 있었다. 또한, 반응전구체의 농도비가 HgTe 양자점 크기 및 광학적 특성을 좌우하는 매우 중요한 인자임을 확인하였다[5].

4. 결 론

습식화학법으로 HgTe 양자점을 콜로이드 상태로 합성하였다. XRD 분석을 통하여, 합성된 HgTe 양자점이 Zincblende cubic 구조로써 그 직경은 2~6nm 정도로 비교적 좁은 크기분포를 가지고 있음을 확인하였다. TEM으로 합성된 양자점의 이미지를 살펴보고 PL 측정을 통한 광학적 분석으로, 적외선 전영역에 걸쳐 상온에서도 매우 좋은 발광효율을 보이는 특성을 확인하였다. 또한, 안정제의 종류와 반응전구체의 농도비에 따라 합성된 양자점의 발광파장과 발광세기 및 그 폭을 조절할 수 있음을 확인하였다. II-VI족 화합물 반도체 양자점 구조를 합성함에 있어, 콜로이드 방법은 매우 효율적인 방법이고 입자의 양자효과가 기대되는 균일한 크기를 갖도록 하는 역할과 동시에 표면에서의 결함을 줄여 입자를 안정화시키는 유기물질로는 1-Thioglycerol이 바람직하다는 것을 실험을 통해 고찰하였다

참고 문헌

- [1] A. Rogach, "Nanocrystalline CdTe and CdS particles: wet chemical preparation, size-dependent optical properties and perspectives of optoelectronic applications", Mater. Sci. Engin., Vol. 69, pp. 435-440, 2000.
- [2] Z. Adam Peng, Xiaogang Peng, "Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor", J. Am. Chem., Vol. 123, pp. 183-184, 2001.
- [3] Y. Li, Y. Ding, H. Liao, Y. Qian, "Room-temperature conversion route to nanocrystalline mercury chalcogenides", J. Phy. Chem. Sol, Vol. 60, pp. 965-968, 1999.
- [4] A. Rogach, S. V. Kershaw, M. G. Burt, M. T. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, "Colloidally prepared HgTe nanocrystals with strong room-temperature infrared luminescence", Adv. Mater., Vol. 11, pp. 552-555, 1999.
- [5] M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. Rogach, A. Eychmuller, H. Weller,

"Investigation of factors affecting the photoluminescence of colloidally-prepared HgTe nanocrystals", J. Mater. Chem., Vol. 9, pp. 2721-2723, 1999.

- [6] S. V. Kershaw, M. T. Harrison, A. Rogach, A. Kornowski, "Development of IR-emitting colloidal II-VI quantum-dot materials", IEEE, Vol. 6, pp. 534-543, 2000.